

УДК 661.7:547.897

DOI: 10.17223/24135542/16/3

С.Ю. Паньшина^{1,2}, О.В. Пономаренко³, А.А. Бакибаев¹, В.С. Мальков¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет
(Томск, Россия),

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
(Томск, Россия),

³Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева
(Республика Казахстан, Нур-Султан)

Выделение и идентификация олигомеров в синтезе кукурбитурилов

В химии гетероциклических соединений особое место занимают бициклические мочевины, среди которых наибольший интерес вызывают 2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион (гликолурил) и его производные. Геометрические особенности гликолурилов, а именно каркасная структура, по существу, определили возможность синтеза и изучения на их основе таких супрамолекулярных поликонденсированных соединений, как кукурбит[*n*]урилы. Последние находят широкое применение в синтетической, медицинской отраслях и материаловедении. Кукурбит[*n*]урилы представляют собой макроциклические молекулы, состоящие из гликолурильных мономеров, связанных метиленовыми мостиками ($-\text{CH}_2-$). Атомы кислорода расположены вдоль и наклонены внутрь, образуя частично закрытую полость. Данные системы обычно синтезируют реакцией поликонденсации между гликолурилом и формальдегидом в кислых растворах. Как правило, таким многофункциональным мономерам, как гликолурил, свойственна ступенчатая полимеризация с получением ациклических олигомеров, что приводит к снижению выхода целевого кукурбит[*n*]урила. В данном случае ключевым фактором, влияющим на выход кукурбит[*n*]урила и его структурные параметры, является соотношение исходных реагентов. Идентификация кукурбит[*n*]урилов осложнена чрезвычайно трудной растворимостью, и о формировании макроциклической структуры судят на основании данных рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. В данной работе изучены реакции конденсации гликолурила с формальдегидом в соотношениях 1:1, 1:1.3, 1:4 в кислой среде, где в результате выделены и идентифицированы димерные и тримерные олигомеры – предшественники в синтезе кукурбит[*n*]урилов. Структуры выделенных соединений доказаны на основании данных ИК-, ЯМР-спектроскопии, об олигомерной природе свидетельствуют сигналы концевых NH- и OH-групп. В процессе исследования разработан метод селективного получения олигомеров путем регулирования количества формальдегида. Также найдены условия процесса конденсации, при которых не достигается заключительная стадия циклизации до кукурбит[*n*]урилов, где образование метилольного димера ингибирует дальнейшую конденсацию, так как ONCH_2 -концевые группы «стопорят» дальнейший процесс. Данное строение вещества объясняет то, что при длительной реакции и высокой температуре не образуются нерастворимых осадков, свидетельствующих о формировании макромолекулярных систем.

Ключевые слова: гликолурил, формальдегид, кукурбит[*n*]урилы, олигомеры, конденсация.

Введение

Благодаря каркасности структуры бициклических бисмочевин октанового ряда (гликолурилов), последние послужили основой для создания ценных веществ, используемых в различных сферах человеческой деятельности: дезинфекторов [1, 2], лекарственных препаратов [3, 4], стабилизаторов полимеров [5], самостоятельных взрывчатых веществ или их компонентов [6–8] и других важных веществ и материалов.

Геометрические особенности гликолурилов, по существу, определили возможность синтеза и изучения на их основе супрамолекулярных соединений. В ходе таких исследований установлено, что гликолурилы выступают строительными блоками таких полициклических конденсированных систем, как кукурбит[*n*]урилы [9–11] и бамбус[*n*]урилы [12, 13], обладающих рядом уникальных физико-химических свойств. Кукурбит[*n*]урилы представляют собой поликонденсированные системы, где мономером является гликолурил **1**, молекулы которого в макроцикле связаны между собой метиленовыми ($-\text{CH}_2-$) мостиками (рис. 1). Эти макромолекулы были впервые синтезированы Берендом в 1905 г. путем конденсации гликолурила с формальдегидом [14], но их структура впервые была определена в 1981 г. [15].

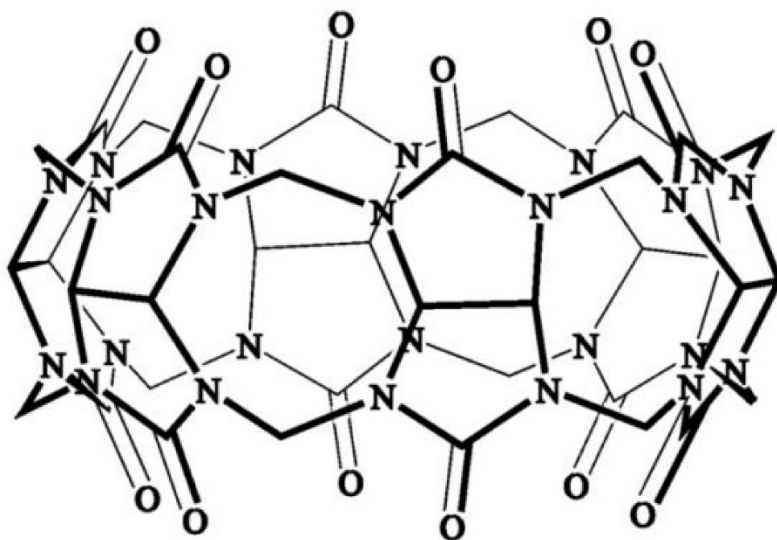


Рис. 1. Структура кукурбит(6)урила

Известно, что макроциклические молекулы кукурбит[*n*]урила обычно получают реакцией поликонденсации между гликолурилом **1** и формальде-

гидом в кислых растворах при температуре выше 50 °С течение суток [16, 17], однако в реакционной смеси всегда может присутствовать различное количество олигомеров. Как правило, многофункциональным мономерам, таким как гликолурил **1**, свойственна ступенчатая полимеризация с получением ациклических олигомеров, что приводит к снижению выхода целевого кукурбит[*n*]урилы [18]. Как известно [19], идентификация кукурбит[*n*]урилов осложнена чрезвычайно трудной растворимостью последних, и о формировании макроциклической структуры судят на основании данных рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии.

Таким образом, цель данной работы – выделение и идентификация промежуточных продуктов (олигомеров) в синтезе кукурбит[*n*]урилы при эквимолярном соотношении гликолурил **1** – реагент и при избытке формальдегида для понимания химизма формирования макроциклов.

Обсуждение результатов

В данной работе нами изучены реакции конденсации гликолурила **1** с формальдегидом в соотношениях 1:1, 1:1.3, 1:4 в кислой среде (рис. 2), в результате выделены и идентифицированы олигомеры – предшественники **2–4** в синтезе кукурбит[*n*]урилов. Выходы веществ **2, 3** и **4** составляют 66, 53 и 43% соответственно.

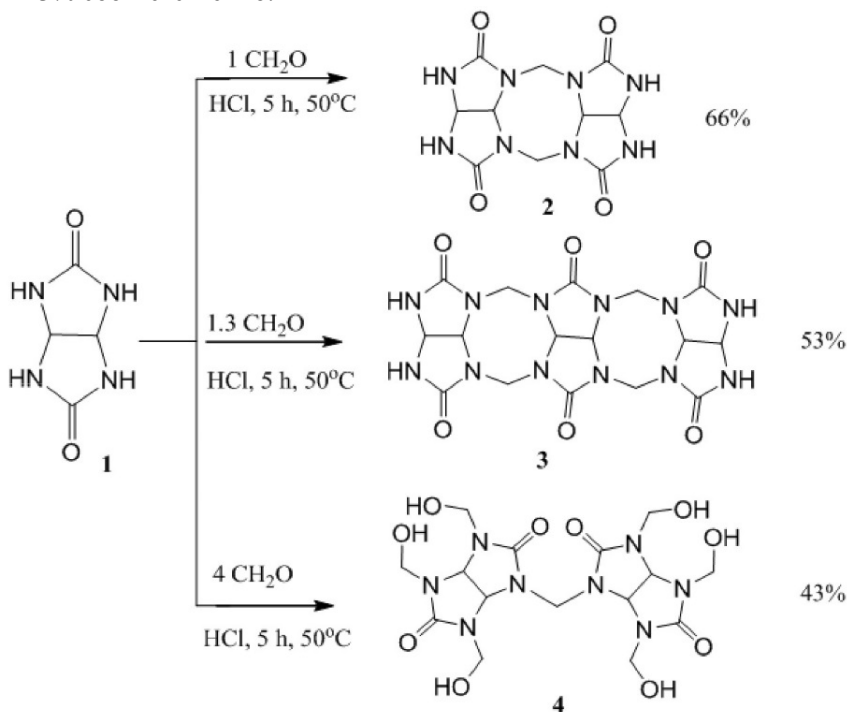


Рис. 2. Синтез олигомеров **2–4** на основе гликолурила **1** и формальдегида

Структуры соединений **2–4** доказаны на основании данных ИК-, ЯМР-спектроскопии. В спектре ^1H ЯМР димера **2** присутствуют сигналы протонов метиновой группы $\text{CH}-\text{CH}$, которые резонируют дублетами при 5,66 и 5,61 м.д. соответственно. Протоны метиленовых мостов $\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$ проявляются в областях 5,38 и 4,06 м.д.

В спектре ЯМР ^{13}C отчетливо выделен химический сдвиг метиленовых мостов $\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$ при 51,46 м.д., а $\text{CH}-\text{CH}$ углероды имеют сигнал при 70,25 м.д. и группа $\text{C}=\text{O}$ проявляется при 156,29 м.д.

В ИК-спектре димера **2** установлены полосы: $3\,420\text{ см}^{-1}$ для NH -групп и $1\,710\text{ см}^{-1}$ для амидных $\text{C}=\text{O}$.

В ПМР спектре **3** присутствуют сигналы протонов $\text{CH}-\text{CH}$ -групп в виде дуплетов при 5,61 м.д., 5,56 м.д. и в виде синглета при 5,49 м.д. Протоны метиленовых мостов резонируют дублетами при 4,41 и 5,36 м.д. В спектре ^{13}C ЯМР присутствую химические сдвиги углеродов групп: $\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$ при 54,48 м.д., $\text{CH}-\text{CH}$ при 73,27 м.д. и $\text{C}=\text{O}$ в области 159,31 м.д.

В ИК-спектре **3** установлены аналогичные димеру **2** полосы: 3421 см^{-1} для NH -групп и 1706 см^{-1} для амидных $\text{C}=\text{O}$.

Сигналы протонов NH групп соединений **2, 3** в спектрах ^1H ЯМР не обнаруживаются, что, по-видимому, связано с их дейтериообменом с растворителем.

Для тримеров **3** возможны три ориентации в пространстве: эндо-структура, эндо-, экзоструктура и экзоструктура [20]. Очевидно, что эндо-интермедиат [21] более устойчив, чем экзо- и эндо-, экзоструктуры, так как ион-дипольные взаимодействия и водородные связи между карбонильными группами эндосоединения и протонов, как и катионы, увеличивают стабильность эндоконформации в растворе. Именно данные структуры подходящей длины могут быть вовлечены в процесс циклизации с образованием макроциклических молекул типа кукурбит[n]урила.

В процессе синтеза веществ **2** и **3** при температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$ в условиях кислотного катализа образуется незначительное количество неидентифицированного труднорастворимого осадка.

Необходимо отметить, что тетраметилольный димер **4**, получаемый в процессе конденсации при избытке формальдегида, является свидетельством того, что формирование супрамолекул в данном случае затруднено, так как метилольные концевые группы «стопорят» дальнейший процесс конденсации за счет отсутствия партнера реакции со свободными NH -группами. Данный факт может объяснять, что при длительной реакции и высокой температуре не образуется нерастворимых осадков, свидетельствующих о формировании макромолекулярных систем. Аналогичный димер **4** мы выделили в ходе отдельного эксперимента при нагревании до $60\text{ }^\circ\text{C}$ водного раствора тетраметилолгликолурила **5** при $\text{pH} = 3,4$ (рис. 3).

Структура димера **4** доказана с привлечением данных ИК- и ЯМР-спектроскопии. В спектре ^1H ЯМР имеются два дублета метиновых протонов $\text{CH}-\text{CH}$ при 5,63 и 5,40 м.д., дублет дублетов метилольных CH_2 -групп при 4,09 м.д. и синглет протонов метиленового $\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}$ моста при

3,19 м.д. А в спектре ^{13}C ЯМР, вследствие неэквивалентности $\text{C}=\text{O}$ -группы, дают два химических сдвига при 158,75 и 159,30 м.д. Углероды CHCH резонируют двумя сигналами при 73,27; 66,87 м.д. Отчетливо выделяется пик метиленового моста при 54,48 м.д., а метиольные углероды CH_2OH слились в один сигнал в области 64,65 м.д.

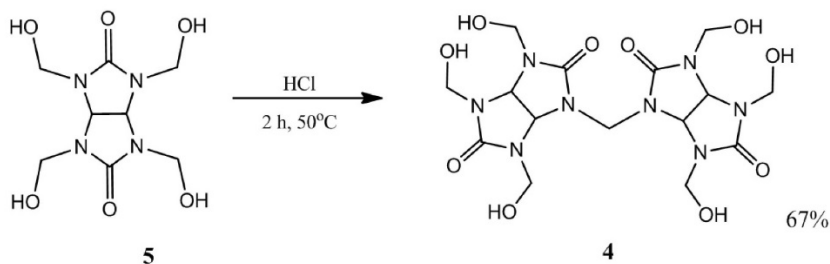


Рис. 3. Синтез димера **4** на основе тетраметиолгликолурила **5**

В ИК-спектре тетраольного димера **4**, в отличие от веществ **2**, **3**, установлена широкая полоса поглощения в области 3442 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям OH -групп.

Стоит отметить, что если образование **4** ингибирует дальнейшую конденсацию, то это свидетельствует в пользу того, что процесс олигомеризации протекает ступенчато, а не синхронно (рис. 4).

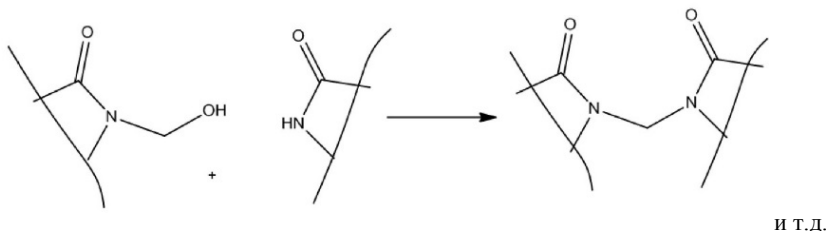


Рис. 4. Химизм конденсации метиольных производных и гликолурила **1**

Таким образом, в данной работе были выделены и идентифицированы олигомеры-предшественники **2–4** формирования макроциклов по реакции конденсации гликолурила с формальдегидом в соотношениях 1:1, 1:1.3, 1:4 в кислой среде.

Кроме того, были найдены условия процесса конденсации, при которых не достигается заключительная стадия циклизации до кукурбит[n]урилов.

Разработан метод селективного получения олигомеров **2–4** путем регулирования количества формальдегида.

Результаты региорегулируемого процесса конденсации дают дополнительную информацию о путях образования кукурбит[n]урилов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР для соединений **2–4** записывали на спектрометре Bruker AVANCE III HD (Bruker, США) с рабочей частотой 400 и 100 МГц для ядер ^1H и ^{13}C соответственно в растворе D_2O , внутренний стандарт – тетраметилсилан (ТМС).

ИК-спектры (KBr) для **2–4** регистрировали на спектрометре FTIR Bruker Alpha (Bruker, США) в диапазоне 400–4 000 см^{-1} .

Температуры плавления определяли на приборе Buchi (Buchi AG, Швейцария).

Синтез олигомеров 2–4

Получение димера 2. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и холодильником, помещают 7,1 г (0,05 моль) гликолурила **1**, 25 мл воды и 10 мл концентрированной кислоты HCl при перемешивании. После гомогенизации смеси добавляют 3,75 мл (0,05 моль) 40%-го раствора формальдегида. Смесь выдерживают в течение 5 ч при температуре 50 °С. Образовавшийся осадок отфильтровывают, фильтрат после охлаждения оставляют стоять на 12 ч. Выпавшие бесцветные кристаллы отфильтровывают и промывают холодной водой и получают **2** количеством 10,16 г (66%). Т. разл. более 320 °С [18].

Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, D_2O) δ , м.д.: 5,66 (д, $J = 7,5$ Гц, 2H, CH), 5,61 (д, $J = 7,5$ Гц, 2H, CH), 5,38 (д, $J = 15$ Гц, 2H, CH_2), 4,06 (д, $J = 15$ Гц, 2H, CH_2). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, D_2O) δ , м.д.: 156,29 (C=O), 70,25 (CHCH), 51,46 (CH_2). ИК-спектр (KBr) см^{-1} : 3 420 (NH), 2 828 (CH), 1 710 (C=O).

Получение тримера 3. Синтез вещества **3** проводили аналогично получению димера **2**, при смешении 7,1 г (0,05 моль) гликолурила **1** и 5 мл (0,067 моль) 40% раствора формальдегида. Выход **3** составил 12,57 г (53%). Т. разл. более 350 °С.

Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, D_2O) δ , м.д.: 5,61 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H, CH), 5,56 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H, CH), 5,49 (с, 2H, CH), 5,36 (д, $J = 15$ Гц, 4H, CH_2), 4,41 (д, $J = 15$ Гц, 4H, CH_2). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, D_2O) δ , м.д.: 159,31 (C=O), 73,27 (CHCH), 54,48 (CH_2). ИК-спектр (KBr) см^{-1} : 3421 (NH), 2 827 (CH), 1 706 (C=O).

Получение димера 4. Метод А. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и холодильником, помещают 7,1 г (0,05 моль) гликолурила **1**, 25 мл воды и 10 мл концентрированной кислоты HCl при перемешивании. После гомогенизации смеси добавляют 15 мл (0,2 моль) 40%-го раствора формальдегида. Смесь выдерживают в течение 5 ч при температуре 50 °С и после отгоняют 3 части воды. Далее охлажденную реакционную массу разбавляют 100 мл метанола. Выпавшие бесцветные кристаллы отфильтровывают и промывают метанолом. Выход **4** составил 10,23 г (43%). Т. разл. более 280 °С.

Метод Б. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и холодильником, помещают 6,55 г (0,025 моль) тетраметилолгликолурила **5**, 50 мл воды

и 1 мл концентрированной кислоты HCl при перемешивании. Смесь выдерживают в течение 2 ч при температуре 60 °С и после отгоняют 3 части воды. Далее охлажденную реакционную массу разбавляют 100 мл метанола. Выпавшие бесцветные кристаллы отфильтровывают и промывают метанолом. Выход **4** составил 7,98 г (67%). Т. разл. более 280 °С.

Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, D_2O) δ , м.д.: 5,63 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H, CH), 5,40 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H, CH), 4,09 (дд, $J = 27, 15$ Гц, 12H, CH_2), 3,19 (с, 2H, CH_2). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, D_2O) δ , м.д.: 158,75 (C=O), 159,30 (C=O), 73,27, 66,87 (CHCH), 64,65 (CH_2OH), 54,48 (CH_2). ИК-спектр (KBr) cm^{-1} : 3 442 (OH), 2 880 (CH), 1 703 (C=O).

Тетраметилполгликолурил **5** был синтезирован по методике, ранее описанной в [22].

Литература

1. Beilfuss W., Gradtko R., Krull I., Steinhauer K. Patent DE 102004059041.2006.
2. Denk A., Emter A., Moddick C. Patent GB 2354771.2001.
3. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М. : Новая волна, 2005. С. 86.
4. Прокопов А.А., Костебелов Н.Б., Берланд А.С. Изучение экстракции альбикара из организма крыс // Химико-фармацевтический журнал. 2002. № 3. С. 13–16.
5. Бакибаев А.А., Яговкин А.Ю., Вострецов С.Н. Методы синтеза азотсодержащих гетероциклов с использованием мочевины и родственных соединений // Успехи химии. 1998. № 67. С. 333–352.
6. Cui K., Xu G., Xu Z., Wang P., Xue M., Meng Z., Li J., Wang B., Ge Z., Qin G. Synthesis and Characterization of a Thermally and Hydrolytically Stable Energetic Material based on N-nitrourea // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2014. № 39. P. 662–669.
7. Zharkov M.N., Kuchurov I.V., Fomenkov I.V., Zlotin S.G., Tartakovsky V.A. Nitraton of glycoluril derivatives in liquid carbon dioxide // Mendelev Communication. 2015. № 25. P. 15–16.
8. Fang Y., Li F. Hanneng cailiao Energ. Mater. 1996. № 4 (2). P. 62–67.
9. Assaf K.I., Nau W.M. Cucurbiturils: from synthesis to high-affinity binding and catalysis // Chemical Society Reviews. 2015. № 44. P. 394–418.
10. Barrow S.J., Kasera S., Rowland M.J., del Barrio J., Scherman O.A. Cucurbituril-Based Molecular Recognition // Chemical Reviews. 2015. № 115. P. 12320–12406.
11. Lagona J., Mukhopadhyay P., Chakrabarti S., Isaacs L. The cucurbit[n]uril family // Angewandte Chemie International Edition. 2005. № 44. P. 4844–4870.
12. Havel V., Babiak M., Sindelar V. Modulation of Bambusuril Anion Affinity in Water // Chemistry-A European Journal. 2017. № 23 (37). P. 8963–8968.
13. Svec J., Necas M., Sindelar V. Bambus[6]uril // Angewandte Chemie International Edition. 2010. № 122. P. 2428–2431.
14. Freeman W.A., Mock W.L., Shih N.Y. Cucurbituril // Journal of the American Chemical Society. 1981. № 103. P. 7367–7368.
15. Behrend R., Meyer E., Rusche F. Ueber condensations producte aus glycoluril und formaldehyde // Justus Liebig's Annalen der Chemie. 1905. № 339. P. 1–37.
16. Kim J., Jung I.S., Kim S.Y., Lee E., Kang J.K., Sakamoto S., Yamaguchi K., Kim K. New Cucurbituril Homologues: Syntheses, Isolation, Characterization, and X-ray Crystal Structures of Cucurbit[n]uril ($n = 5, 7$, and 8) // Journal of the American Chemical Society. 2000. № 122. P. 540–541.
17. Day A., Arnold A.P., Blanch R.J., Snushall B. Controlling Factors in the Synthesis of Cucurbituril and Its Homologues // The Journal of Organic Chemistry. 2001. № 66. P. 8094–8100.

18. Huang W.-H., Zavalij P.Y., Isaacs L. Cucurbit[n]uril Formation Proceeds by Step-Growth Cyclo-oligomerization // *Journal of the American Chemical Society*. 2008. № 130. P. 8446–8454.
19. Gerasko O.A., Virovets A.V., Samsonenko D.G., Tripol'skaya A.A., Fedin V.P., Fenske D. Synthesis and crystal structures of supramolecular compounds of cucurbit[n]urils ($n = 6, 8$) with polynuclear strontium aqua complexes // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2003. № 52 (3). P. 585–593.
20. Jansen K., Wego A., Buschmann H.-J., Schollmeyer E., Döpp D. Glycoluril derivatives as precursors in the preparation of substituted cucurbit[n]urils // *Designed Monomers and Polymers*. 2003. № 6 (1). P. 43–55.
21. Day A.I., Arnold A.P. Cucurbiturils and method for synthesis. Patent WO 00/68232.2000.
22. Бакибаев А.А., Мамаева Е.А., Яновский В.А., Яговкин А.Ю., Быстрицкий Е.Л. Препаративные методы синтеза азотсодержащих соединений на основе мочевины. Томск : Аграф-Пресс, 2007. С. 126–129.

Информация об авторах:

Паньшина Светлана Юрьевна, аспирант 3-го года обучения, Национальный исследовательский Томский государственный университет; лаборант, Лаборатория органического синтеза, Национальный исследовательский Томский политехнический университет (Томск, Россия). E-mail: janim_svetatusik@mail.ru

Пonomarenko Оксана Владимировна, PhD-докторант 3-го года обучения, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева (Нур-Султан, Республика Казахстан). E-mail: oksana.ponomarenko.88@mail.ru

Бакибаев Абдигали Абдиманопович, доктор химических наук, профессор, Национальный исследовательский Томский государственный университет (Томск, Россия). E-mail: bakibaev@mail.ru

Мальков Виктор Сергеевич, кандидат химических наук, Национальный исследовательский Томский государственный университет (Томск, Россия). E-mail: malkov.vics@gmail.com

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 16, 29–38. DOI: 10.17223/24135542/16/3

**Svetlana Yu. Panshina^{1,2}, Oxana V. Ponomarenko³,
Abdighali A. Bakibaev¹, Victor S. Malkov¹**

¹*National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

²*National Research Tomsk Polytechnical University (Tomsk, Russia)*

³*L.N. Gumilyov Eurasian National University (Nur-Sultan, Kazakhstan)*

Segregation and identification of oligomers in the synthesis of cucurbiturils

Bicyclic ureas, especially 2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octan-3,7-dione (glycoluril) and its derivatives, have a special place in chemistry of heterocyclic compounds. The geometrical features of glycolurils, and in particular the framework structure, essentially determined the possibility of synthesizing and studying on their basis supramolecular polycondensed compounds such as cucurbit[n]urils, which are used in the synthetic, medical, and material sectors. Cucurbit[n]urils are macrocyclic molecules consisting of glycoluril monomers linked by methylene bridges (-CH₂-). Oxygen atoms are located along and tilted inward, forming a partially closed cavity. These systems are usually synthesized by a polycondensation reaction between glycoluril and formaldehyde in acidic solutions. As a rule, for multifunctional monomers such as glycoluril, stepwise polymerization is typical with the production of acyclic

oligomers, which leads to a decrease in the yield of the target cucurbit[n]uril. In this case, the key factor affecting the yield of cucurbit[n]uril and its structural parameters is the ratio of the starting reagents. The identification of cucurbit[n]urils is complicated by extremely difficult solubility. The formation of a macrocyclic structure is confirmed on the basis of X-ray diffraction analysis and IR spectroscopy. In this work, we studied the condensation reactions of glycoluril with formaldehyde in the ratios 1: 1, 1: 1.3, 1: 4 in an acidic medium, where dimeric and trimeric oligomers, the precursors in the synthesis of cucurbit[n]urils, were isolated and identified. The structures of the isolated compounds are proved on the basis of IR, NMR spectroscopy. The oligomeric nature is evidenced by the signals of the terminal NH- and OH-groups. In the process of research, a method for the selective production of oligomers by regulating the amount of formaldehyde was developed. The conditions of the condensation process were also found under which the final stage of cyclization to cucurbit[n]urils is not achieved, where the formation of a methylol derivative inhibits further condensation, since the OHCH₂-groups "stop" the further process. This structure of the substance explains that during a long reaction and high temperature insoluble precipitates do not form, indicating the formation of macromolecular systems.

Keywords: glycoluril, formaldehyde, cucurbit[n]urils, oligomers, condensation.

References

1. Beilfuss W.; Gradtko R.; Krull I.; Steinhauer K. Patent DE 102004059041.2006.
2. Denk A.; Emter A.; Moddick C. Patent GB 2354771.2001.
3. Mashkovskij M.D. Lekarstvennye sredstva [Medicinal substances]; Novaja volna: Moskva, 2005, 86.
4. Prokopov A.A.; Kostebelov N.B.; Berland A.S. Izuchenie jekstrakcii al'bikara iz organizma krysa. [Study of excretion of albicarb from the body of rats]. Himiko-farmaceuticheskij zhurnal. 2002, 3, 13–16.
5. Bakibaev A.A.; Jagovkin A.Ju.; Vostrecov S.N. Metody sinteza azotsoderzhashchih geterociklov s ispol'zovaniem mochevin i rodstvennyh soedinenij [Methods of synthesis of nitrogen-containing heterocycles using ureas and related compounds]. Uspehi himii. 1998, 67, 333–352.
6. Cui K.; Xu G.; Xu Z.; Wang P.; Xue M.; Meng Z.; Li J.; Wang B.; Ge Z.; Qin G. Synthesis and Characterization of a Thermally and Hydrolytically Stable Energetic Material based on N-nitrourea. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2014, 39, 662–669.
7. Zharkov M.N.; Kuchurov I.V.; Fomenkov I.V.; Zlotin S.G.; Tartakovsky V.A. Nitraton of glycoluril derivatives in liquid carbon dioxide. Mendeleev Communication. 2015, 25, 15–16.
8. Fang Y.; Li F. Hanneng cailiao Energ. Mater., 1996, 4 (2), 62–67.
9. Assaf K.I.; Nau W.M. Cucurbiturils: from synthesis to high-affinity binding and catalysis. Chemical Society Reviews. 2015, 44, 394–418.
10. Barrow S.J.; Kasera S.; Rowland M.J.; del Barrio J.; Scherman O.A. Cucurbituril-Based Molecular Recognition. Chemical Reviews. 2015, 115, 12320–12406.
11. Lagona J.; Mukhopadhyay P.; Chakrabarti S.; Isaacs L. The cucurbit[n]uril family. Angewandte Chemie International Edition. 2005, 44, 4844–4870.
12. Havel V.; Babiak M.; Sindelar V. Modulation of Bambusuril Anion Affinity in Water. Chemistry-A European Journal. 2017, 23 (37), 8963–8968.
13. Svec J.; Necas M.; Sindelar V. Bambus[6]uril. Angewandte Chemie International Edition. 2010, 122, 2428–2431.
14. Freeman W.A.; Mock W.L.; Shih N.Y. Cucurbituril. Journal of the American Chemical Society. 1981, 103, 7367–7368.
15. Behrend R.; Meyer E.; Rusche F. Ueber condensations producte aus glycoluril und formaldehyde. Justus Liebig's Annalen der Chemie. 1905, 339, 1–37.

16. Kim J.; Jung I.S.; Kim S.Y.; Lee E.; Kang J.K.; Sakamoto S.; Yamaguchi K.; Kim K. New Cucurbituril Homologues: Syntheses, Isolation, Characterization, and X-ray Crystal Structures of Cucurbit[n]uril ($n = 5, 7$, and 8). *Journal of the American Chemical Society*. 2000, 122, 540–541.
17. Day A.; Arnold A.P.; Blanch R.J.; Snushall B. Controlling Factors in the Synthesis of Cucurbituril and Its Homologues. *The Journal of Organic Chemistry*. 2001, 66, 8094–8100.
18. Huang W.-H.; Zavalij P.Y.; Isaacs L. Cucurbit[n]uril Formation Proceeds by Step-Growth Cyclo-oligomerization. *Journal of the American Chemical Society*. 2008, 130, 8446–8454.
19. Gerasko O.A.; Virovets A.V.; Samsonenko D.G.; Tripol'skaya A.A.; Fedin V.P.; Fenskeb D. Synthesis and crystal structures of supramolecular compounds of cucurbit[n]urils ($n = 6, 8$) with polynuclear strontium aqua complexes. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2003, 52 (3), 585–593.
20. Jansen K.; Wego A.; Buschmann H.-J.; Schollmeyer E.; Döpp D. Glycoluril derivatives as precursors in the preparation of substituted cucurbit[n]urils. *Designed Monomers and Polymers*. 2003, 6 (1), 43–55.
21. Day A.I.; Arnold A.P. Cucurbiturils and method for synthesis. Patent WO 00/68232.2000.
22. Bakibaev, A.A.; Mamaeva, E.A.; Janovskij, V.A.; Jagovkin, A.Ju.; Bystrickij, E.L. Preparativnye metody sinteza azotsoderzhashhih soedinenij na osnove mochevin [Preparative methods for the synthesis of nitrogen-containing compounds based on urea]; Agraf-Press: Tomsk, 2007, 126–129.

Information about the authors:

Panshina Svetlana Yur'evna, 3d year postgraduate of specialty chemistry, National Research Tomsk Polytechnical University; analyst of the Laboratory of Organic Synthesis, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: janim_svetatusik@mail.ru.

Ponomarenko Oxana Vladimirovna, 3-year PhD student of specialty chemistry. L.N. Gumilyov Eurasian National University (Nur-Sultan, Kazakhstan) E-mail: oksana.ponomarenko.88@mail.ru.

Bakibaev Abdigali Abdimanapovich, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Leading Researcher of the Laboratory of Organic Synthesis, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: bakibaev@mail.ru.

Malkov Victor Sergeevich, Candidate of Chemical Sciences, Head of the Laboratory of Organic Synthesis, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: malkov.vics@gmail.com.